

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re the Application of

Akira SAKAI et al.

Application No.: 10/807,235

Filed: March 24, 2004

Group Art Unit: 2829

Examiner: E. Pert

Docket No.: 119232

For: METHOD FOR FABRICATING A METALLIC OXIDE OF HIGH DIELECTRIC
CONSTANT, METALLIC OXIDE OF HIGH DIELECTRIC CONSTANT, GATE
INSULATING FILM AND SEMICONDUCTOR ELEMENT

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

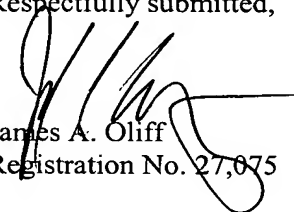
Japanese Patent Application No. 2003-172182, filed June 17, 2003 in Japan

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James A. Oliff
Registration No. 27,675

Joel S. Armstrong
Registration No. 36,430

Leana Levin
Registration No. 51,939

JAO:JSA:LL/rav

Date: December 22, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>



JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application : June 17, 2003

Application Number : Japanese Patent Application
No. 2003-172182

[ST. 10/C] : [JP2003-172182]

Applicant(s) : President of NAGOYA UNIVERSITY

Certified on September 1, 2003

Commissioner,
Japan Patent Office

Yasuo IMAI (Sealed)

Certification No. 2003-3070804

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application : June 17, 2003

Application Number : Japanese Patent Application
No. 2003-172182

[ST. 10/C] : [JP2003-172182]

Applicant(s) : President of NAGOYA UNIVERSITY

Certified on September 1, 2003

Commissioner,

Japan Patent Office

Yasuo IMAI (Sealed)

Certification No. 2003-3070804

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 1 7 日
Date of Application:

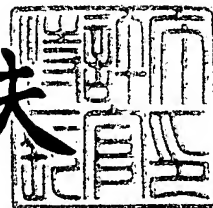
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 7 2 1 8 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 7 2 1 8 2]

願 人 名古屋大学長
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 0 8

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 U2003P040

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【提出日】 平成15年 6月17日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C23C 14/00

【発明の名称】 高誘電率金属酸化物膜の作製方法、高誘電率金属酸化物
膜、ゲート絶縁膜、及び半導体素子

【請求項の数】 19

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市緑区篠の風 3 - 2 5 2 滝ノ水住宅 6 -
2 0 5

【氏名】 酒井 朗

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町五合池 1 0 3

【氏名】 安田 幸夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県春日井市高座台 5 - 5 - 6 4

【氏名】 財満 鎮明

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市緑区徳重二丁目 1 2 0 5 - 6

【氏名】 坂下 満男

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区井口 1 - 6 0 4 メゾンクロード
2 0 1

【氏名】 近藤 博基

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区植田山 4 丁目 2 1 7 シャイン植
田山 1 0 2

【氏名】 坂下 真介

【特許出願人】

【識別番号】 391012224

【氏名又は名称】 名古屋大学長 松尾 稔

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709851

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高誘電率金属酸化物膜の作製方法、高誘電率金属酸化物膜、ゲート絶縁膜、及び半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、所定の金属酸化物膜をエピタキシャル成長させる工程と、

前記基板及び前記金属酸化物膜に対して加熱処理を施し、前記基板中の元素と前記金属酸化物膜中の金属酸化物元素とをミキシングさせて、前記基板上に、高誘電率金属酸化物膜を形成する工程と、

を具えることを特徴とする、高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 2】 前記基板は Si を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 3】 前記金属酸化物膜は、 Pr_2O_3 、 SrTiO_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 なる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 2 に記載の高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 4】 前記加熱処理は $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で行うことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 5】 前記加熱処理は非酸化性雰囲気で行うことを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 6】 前記加熱処理は窒素雰囲気中で行うことを特徴とする、請求項 5 に記載の高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 7】 前記加熱処理は大気圧力下で行うことを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 8】 前記加熱処理における前記温度範囲までの昇温速度が $50^\circ\text{C}/\text{秒} \sim 100^\circ\text{C}/\text{秒}$ であることを特徴とする、請求項 4 ～ 7 のいずれかに記載の高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 9】 前記高誘電率金属酸化物膜はアモルファスであることを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 10】 前記高誘電率金属酸化物膜の比誘電率が 20 以上であることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載の高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 11】 前記 Si 基板と前記高誘電率金属酸化物膜との間に、界面層を有しないことを特徴とする、請求項 1～10 のいずれかに記載の高誘電率金属酸化物膜の作製方法。

【請求項 12】 請求項 1～11 のいずれかに記載の方法で作製されたことを特徴とする、高誘電率金属酸化物膜。

【請求項 13】 所定の基板上において、界面層を介さずに形成されたことを特徴とする、高誘電率金属酸化物膜。

【請求項 14】 アモルファス状を呈することを特徴とする、請求項 13 に記載の高誘電率金属酸化物膜。

【請求項 15】 前記基板は Si を含むことを特徴とする、請求項 13 又は 14 に記載の高誘電率金属酸化物膜。

【請求項 16】 Pr_2O_3 、 SrTiO_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 なる群より選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項 15 に記載の高誘電率金属酸化物膜。

【請求項 17】 比誘電率が 20 以上であることを特徴とする、請求項 12～16 のいずれかに記載の高誘電率金属酸化物膜。

【請求項 18】 請求項 12～17 のいずれかに記載の高誘電率金属酸化物膜より構成されることを特徴とする、ゲート絶縁膜。

【請求項 19】 請求項 18 に記載のゲート絶縁膜を含むことを特徴とする、半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高誘電率金属酸化物膜の作製方法、及び高誘電率金属酸化物膜に関し、さらに前記高誘電率金属酸化物を用いたゲート絶縁膜及び半導体素子に関する。

【 0 0 0 2 】**【従来の技術】**

従来、S i M O S F E T などの半導体素子におけるゲート絶縁膜には、熱的安定性、界面特性などの観点から、長年に亘ってS i 酸化膜が用いられてきた。一方、さらなる半導体デバイスの高性能化及び高機能化によってM O S F E T は微細化され、S i 酸化膜も薄膜化してきた。しかしながら、S i 酸化膜の薄膜化は近々物理的限界を迎えることから、S i 酸化膜に代わるゲート絶縁膜として高誘電率の絶縁膜が注目されている。

【 0 0 0 3 】

このような高誘電率絶縁膜をゲート絶縁膜として用いる際には、前記高誘電率絶縁膜の誘電率が十分に高いこと、リーク電流が小さいこと、膜中に欠陥が少ないこと、及びS i 基板との界面に界面層が形成されることなく、前記S i 基板との界面が平坦であることなどの諸特性が要求される。

【 0 0 0 4 】

これまでに開発されてきた高誘電率絶縁膜は一般に多結晶構造を採り、その結晶粒界がリーク電流経路として機能することからリーク電流が増大してしまい、半導体素子におけるゲート絶縁膜として用いるには不十分であった。また、前述した従来の高誘電率絶縁膜は、堆積させた高誘電率絶縁膜とS i 基板などとの間の反応を通じて、これらの間に誘電率が低く、粗い表面の界面層が形成されてしまい、例えばS i M O S F E T などの動作特性を低下させてしまうという問題があった。

【 0 0 0 5 】

本発明は、半導体素子のゲート絶縁膜などとして好適に用いることのできる、高誘電率かつ結晶粒界などの欠陥が少なく、リーク電流などを十分に抑制することができる、新規な高誘電率金属酸化物膜を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】**【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成すべく、本発明は、

基板上に、所定の金属酸化物膜をエピタキシャル成長させる工程と、

前記基板及び前記金属酸化物膜に対して加熱処理を施し、前記基板中の元素と前記金属酸化物膜中の金属酸化物元素とをミキシングさせて、前記基板上に、高誘電率金属酸化物膜を形成する工程と、

を具えることを特徴とする、高誘電率金属酸化物膜の作製方法に関する。

【0007】

本発明の作製方法によれば、金属酸化物膜のエピタキシャル成長と、基板及び前記金属酸化物膜の加熱処理の2段階の工程を経て、目的とする高誘電率金属酸化物膜を形成する。前記加熱処理においては、前記基板中の元素と前記金属酸化物膜中の金属酸化物元素とがミキシングするため、得られた前記高誘電率金属酸化物膜は、極微細な多結晶又はアモルファス状を呈するようになる。

【0008】

したがって、前記高誘電率金属酸化物膜は十分に高い誘電率を示すようになるとともに、結晶粒界などの欠陥が十分に低減される。その結果、前記基板をSiなどから構成し、前記高誘電率金属酸化物膜をSiMOSFETなどの半導体素子のゲート絶縁膜などとして使用した場合に、そのリーク電流を十分に抑制できるようになる。

【0009】

また、本発明における上記エピタキシャル成長及び加熱処理は、いずれも平衡状態で実施しているため、前記高誘電率金属酸化物膜はエネルギー的に極めて安定に存在する。したがって、前記高誘電率金属酸化物膜をゲート絶縁膜などとして用い、前記ゲート絶縁膜を含むアセンブリに対して所定のプロセスを施し、目的とするSiMOSFETなどの半導体素子を作製した場合においても、前記プロセスにおける熱処理などの影響を受けることなく、前記ゲート絶縁膜を構成する前記高誘電率金属酸化物膜の結晶構造などの諸特性を保持することができ、前記半導体素子に対して設計どおりの特性を付与できるようになる。

【0010】

なお、本発明の「高誘電率金属酸化物膜」における「高誘電率」の具体的な値は特に限定されるものではないが、20以上の比誘電率を意味するものである。

本発明の詳細及びその他の特徴、利点については、以下の発明の実施の形態で

説明する。

【0011】

【発明の実施の形態】

図1及び図2は、本発明の高誘電率金属酸化物膜の作製方法を説明するための図である。本発明においては、最初に、図1に示すように、基板11上に金属酸化物膜12をエピタキシャル成長させる。金属酸化物膜は、後に形成すべき、本発明の目的とする高誘電率金属酸化物膜の母材となるものであり、基板11上に公知の成膜方法を用いて容易にエピタキシャル成長させることができ、かつ誘電率が高い材料から構成することが好ましい。さらには、後の加熱処理によって、基板11を構成する元素と容易にミキシングする元素を含む材料から構成されていることが好ましい。

【0012】

基板11は、例えば目的とする高誘電率金属酸化物膜をMOSFETにおけるゲート絶縁膜として使用するような場合は、Si基板などのSiを含む基板から構成する。基板11をSi基板から構成する場合は、その具体的な用途などに応じて、所定の不純物元素を含むこともできる、熱酸化膜などを含む多層構造とすることもできる。

【0013】

基板11を特にSi含有基板から構成する場合、金属酸化物膜12は、 Pr_2O_3 、 SrTiO_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 なる群より選ばれる少なくとも一種から構成することが好ましい。これらの材料からなる金属酸化物膜12は、Si含有基板上に簡易にエピタキシャル成長させることができ、かつ高誘電率であり、後の加熱処理によって基板内のSi元素と容易にミキシングし、目的とする高誘電率金属酸化物膜を簡易に形成することができる。

【0014】

なお、金属酸化物膜12の、基板11上へのエピタキシャル成長は、蒸着法、スパッタリング法、及びCVD法などを用い、基板11の温度などの諸条件を適宜に制御することによって実施することもできるし、液相エピタキシーの技術などを用いることもできる。

【0015】

次いで、基板 11 及び金属酸化物 12 に対して加熱処理を施し、図 2 に示すように、基板 11 を構成する元素と金属酸化物膜 12 を構成する元素とをミキシングさせて、基板 11 上に目的とする高誘電率金属酸化物膜 13 を形成する。

【0016】

前記加熱処理は、上述したミキシングを実現させる温度で行うことが必要であり、具体的には 900℃～1000℃で行うことが好ましい。この場合、比較的短時間で上述したミキシングを実行することができる。

【0017】

また、前記加熱処理は、非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。これによって、基板 11 及び高誘電率金属酸化物膜 13 間における界面層の形成を効果的に抑制することができ、高誘電率金属酸化物膜 13 の界面平坦性を向上させることができる。したがって、高誘電率金属酸化物膜 13 の厚さを十分に小さくした場合においても、その高誘電率性などの諸特性を維持することができ、微細化された MOSFET などの半導体素子におけるゲート絶縁膜などとして好適に用いることができる。

【0018】

非酸化性雰囲気としては、窒素雰囲気、不活性ガス雰囲気、及び減圧雰囲気などのいずれでも良いが、好ましくは加熱処理を行う装置構成が簡易であるとともに原料ガスが安価であることなどの理由から窒素雰囲気であることが好ましい。

【0019】

なお、上記加熱処理は大気圧力下で行うことができる。すなわち、何らの加圧操作や減圧操作を必要としないので、装置構成及び作製工程を簡略化することができる。

【0020】

また、前述した加熱処理における前記好ましい加熱温度範囲までは、中間化合物などの生成を抑制し、ミキシング操作をより効果的に実行すべく、できるだけ短時間で昇温することが好ましい。具体的には、50℃/秒～100℃/秒の昇温速度で、前記加熱温度範囲まで昇温することが好ましい。

【0021】

図2に示す高誘電率金属酸化物膜13は、上述したミキシング操作を経て形成されているため、アモルファス状態あるいは極微細な結晶粒より構成される多結晶となる。この結果、膜中における結晶粒界などの欠陥が減少し、この欠陥を介したリーク電流などを効果的に抑制することができる。なお、好ましくは、高誘電率金属酸化物膜13は完全にアモルファス化する。

【0022】

上述したように、図2に示す高誘電率金属酸化物膜13、さらには基板11及び高誘電率金属酸化物膜13を含む多層膜構造は、特に基板11をSi含有基板などから構成した場合においては、MOSFETなどの半導体素子におけるゲート絶縁膜及び基板を含めたゲート絶縁膜構造として用いることができる。

【0023】

なお、図1及び図2に示す例においては、金属酸化物膜12内への基板元素のミキシングが厚さ方向の全体に亘って行われているため、基板11上には高誘電率金属酸化物膜13のみが形成されている（残存している）が、前記ミキシングが金属酸化物膜12の厚さ方向の途中までしか進行しない場合は、得られた高誘電率金属酸化物膜13上に、金属酸化物膜12の一部が残存するようになる。したがって、金属酸化物膜12の前記残存した部分は、高誘電率金属酸化物膜13が形成された後に、エッチングなどの操作によって随時除去することができる。

【0024】**【実施例】****（実施例）**

Si基板を準備し、このSi基板上に、電子線蒸着法を用いて、 Pr_2O_3 膜を厚さ8nmにエピタキシャル成長させた。なお、前記エピタキシャル成長を行う際に、前記Si基板を500℃に加熱した。次いで、窒素雰囲気中及び大気圧下で、15秒間の間に、前記Si基板及び前記 Pr_2O_3 膜を1000℃まで昇温し、その温度で30秒間保持することによって、前記Si基板中のSi元素を前記 Pr_2O_3 膜中にミキシングさせた。

【0025】

図3は、上述のようにして加熱処理を行った後の、前記Si基板及び前記Pr₂O₃膜の断面を高分解能透過型電子顕微鏡像を示すものである。図3から明らかのように、Si基板上に形成されたPr₂O₃膜は、上述したミキシング操作を経ることによりアモルファス化していることが判明した。また、前記Si基板と前記アモルファスPr₂O₃膜との間には、界面層が存在しないことが判明した。なお、前記アモルファスPr₂O₃膜の比誘電率は20であった。

【0026】

さらに、前記アモルファスPr₂O₃膜上にPt電極を形成し、リーク電流密度を計測したところ、その値は $3.6 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ であって極めて小さいことが判明した。したがって、前記アモルファスPr₂O₃膜は、MOSFETなどのゲート絶縁膜として好適に用いることができる。

【0027】

以上、具体例を示しながら発明の実施の形態に則して本発明を説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない範囲において、あらゆる変形や変更が可能である。

【0028】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、半導体素子のゲート絶縁膜などとして好適に用いることのできる、高誘電率かつ結晶粒界などの欠陥が少なく、リーク電流などを十分に抑制することができる、新規な高誘電率金属酸化物膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の高誘電率金属酸化物膜の作製方法を説明するための図である。

【図2】 同じく、本発明の高誘電率金属酸化物膜の作製方法を説明するための図である。

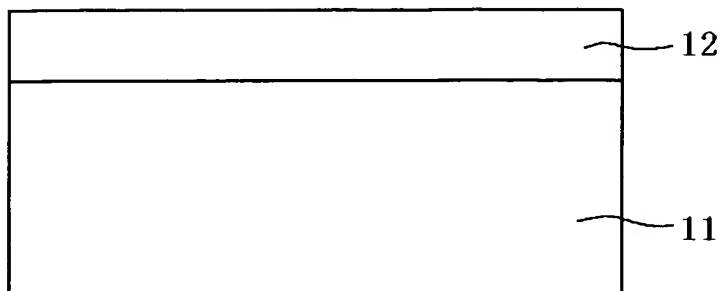
【図3】 本発明の作製方法によって得たアモルファスPr₂O₃膜の、高分解能透過型電子顕微鏡像である。

【符号の説明】

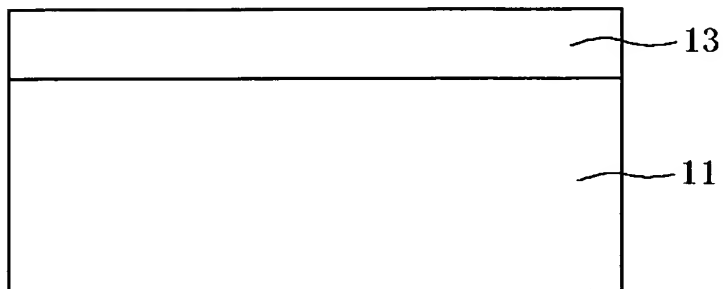
- 1 1 基板
- 1 2 金属酸化物膜
- 1 3 高誘電率金属酸化物膜

【書類名】 図面

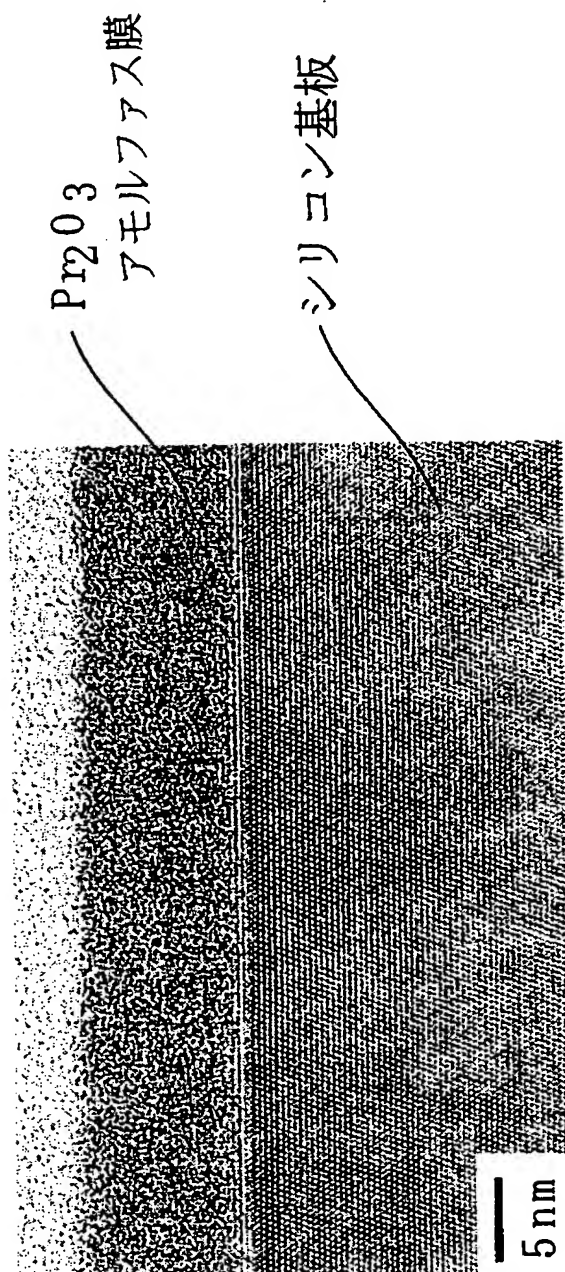
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体素子のゲート絶縁膜などとして好適に用いることのできる、高誘電率かつ結晶粒界などの欠陥が少なく、リーク電流などを十分に抑制することができる、新規な高誘電率金属酸化物膜を提供する。

【解決手段】 基板 1 1 上に、所定の金属酸化物膜 1 2 をエピタキシャル成長させる。次いで、基板 1 1 及び金属酸化物膜 1 2 に対して加熱処理を施し、基板 1 1 中の元素と金属酸化物膜 1 2 中の金属酸化物元素とをミキシングさせて、基板 1 1 上に、高誘電率金属酸化物膜 1 3 を形成する。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-172182
受付番号	50301011096
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 7 月 25 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	391012224
【住所又は居所】	愛知県名古屋市千種区不老町（番地なし）
【氏名又は名称】	名古屋大学長

【代理人】

【識別番号】	申請人
【識別番号】	100072051
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3-2-4 霞山ビル 7 階
【氏名又は名称】	杉村 興作

特願 2003-172182

出願人履歴情報

識別番号

[391012224]

1. 変更年月日

1991年 1月22日

[変更理由]

新規登録

住所

愛知県名古屋市千種区不老町 (番地なし)

氏名

名古屋大学長